

Country: **JP** Japan

Kind:

Inventor(s): **MIURA SADAHIKO**  
**MATSUBARA SHOGO**  
**MIYASAKA YOICHI**  
**SHOHATA NOBUAKI**

Applicant(s): **NEC CORP**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: **Feb. 13, 1990** / Aug. 2, 1988

Application Number: **JP1988000193816**

IPC Class: **H05K 1/03; C30B 29/32; H01L 39/02;**

Abstract: **Purpose:** To obtain a superconducting film whose crystallinity is good and whose surface is flat by a method wherein a composition (x) of Ba in a dielectric film of  $Ba_xSr_{1-x}TrO_3$  having a perovskite structure on an insulator film is set at 1 at an interface to the insulator film, is decreased continuously and is set at 0 at an interface to a superconducting compound.

**Constitution:** A dielectric film having a perovskite structure expressed by  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  is formed on an  $MgAl_2O_4$  insulator film on a silicon single-crystal substrate. In this case, while it is utilized that  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  film is solidified in its whole region, the dielectric film is made as  $BaTiO_3$  at an interface to the  $MgAl_2O_4$  film and as  $SrTiO_3$  at an interface to  $Y_1Ba_2Cu_3O_7-d$ ; a lattice constant is made identical at an interface between the insulator film and a superconductor film and the dielectric film. In addition, a ratio of Ba to Sr is changed gradually inside the dielectric film in such a way that a strain does not remain inside the dielectric film. Thereby, a manufacturing cost of a device can be suppressed to be low; in addition, since a good-quality superconducting film is formed by using the Si substrate, this process can be harmonized with an Si semiconductor integrated circuit technology; it is possible to manufacture a superconducting device having a high function.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

Other Abstract Info: DERABS C90-088216 DERCB90-088216

Foreign References: [Show the 1 patents that reference this one](#)

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-42787

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
 H 05 K 1/03  
 C 30 B 29/32  
 H 01 L 39/02

識別記号  
 ZAA L 8727-5E  
 8518-4G  
 ZAA W 8728-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電子デバイス用基板

⑯ 特願 昭63-193816

⑯ 出願 昭63(1988)8月2日

⑰ 発明者 三浦 貞彦	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
⑰ 発明者 松原 正吾	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
⑰ 発明者 宮坂 洋一	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
⑰ 発明者 正畑 伸明	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
⑯ 出願人 日本電気株式会社	東京都港区芝5丁目33番1号	
⑰ 代理人 弁理士 内原 晋		

## 明細書

発明の名称 電子デバイス用基板

## 特許請求の範囲

(1)シリコン単結晶基板上にMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>絶縁体膜が形成され、該絶縁体膜上にBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>で示されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体膜が形成され、該誘電体膜上に一般式がA<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>で表わされ、AとしてY及び希土類元素の群から選ばれる一種の元素を含む層状ペロブスカイト型結晶構造を有する超伝導化合物層が形成されている構造を備えた電子デバイス用基板において、該誘電体膜Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>のBa組成xが該絶縁体膜との界面で1とし連続的に減少し該超伝導化合物との界面で0となることを特徴とする電子デバイス用基板。

(2)シリコン単結晶基板上にMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>絶縁体膜が形成され、該絶縁体膜上にBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>で示されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体膜が

形成され、該誘電体膜上に一般式がA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>で表わされ、AとしてBi及びTlから選ばれる一種の元素、BとしてSr及びBaから選ばれる一種の元素を含む層状ペロブスカイト型結晶構造を有する超伝導化合物層が形成されている構造を備えた電子デバイス用基板において、該誘電体膜Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>のBa組成xが該絶縁体膜との界面で1とし連続的に減少し該超伝導化合物との界面で0となることを特徴とする電子デバイス用基板。

(3)シリコン単結晶基板上にMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>絶縁体膜が形成され、該絶縁体膜上にBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>で示されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体膜が形成され、該誘電体膜上に一般式がA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>で表わされ、AとしてBi及びTlから選ばれる一種の元素、BとしてSr及びBaから選ばれる一種の元素を含む層状ペロブスカイト型結晶構造を有する超伝導化合物層が形成されている構造を備えた電子デバイス用基板において、該誘電体膜Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>のBa組成xが該絶縁体膜との界面

で1とし連続的に減少し該超伝導化合物との界面で0となることを特徴とする電子デバイス用基板。

#### 発明の詳細な説明

##### (産業上の利用分野)

本発明は半導体、絶縁体層、誘電体層及び超伝導体層とからなる電子デバイス用基板に関するものである。

##### (従来の技術)

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ 、 $Bi(Tl)_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ 、 $Bi(Tl)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ に代表される層状ペロブスカイト構造を有する超伝導セラミックスは超伝導状態となる臨界温度 $T_c$ が液体窒素温度以上を示す高温超伝導材料で工業的実用化材料として注目されている。

これら高温超伝導材料を電子デバイスへ応用する場合にはバルク並みの $T_c$ を有し、かつ特性の信頼性を高めるために欠陥の少ない膜が必要である。これらの要求を満たすには、単結晶膜を作製する事が望ましい。単結晶膜を得る方法としては適当な単結晶基板上へエピタキシャル成長させる

方法があり、従来、ジャバニーズジャーナルオブアプライドフィジクス(Japanese Journal of Applied Physics)第27巻1号L91~L93頁に約90Kのゼロ抵抗温度を有する $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ 単結晶膜を作製した報告がある。

更に、Si基板上にこれらの単結晶膜を作製することにより、従来のSiデバイスと超伝導体との融合が可能となり、応用面での用途が拡大される。

この融合を可能とする技術としてシリコン単結晶基板上に $MgAl_2O_4$ 絶縁体膜が形成され、その絶縁体膜上に $BaTiO_3$ あるいは $SrTiO_3$ で示されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体膜が形成され、その誘電体膜上に一般式が $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ で表わされる層状ペロブスカイト型結晶構造を有する超伝導化合物が形成されている構造を提案されている(特願昭62-208708)。

又、臨界温度が80K~130Kを示す材料としてジャバニーズジャーナルオブアプライドフィジクス(Japanese Journal of Applied Physics)第27巻3号

L365~L368頁所載の論文にあるごとく $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ 、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 、

$Tl_2BaCa_1Cu_2O_x$ 、 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ 、が知られているが、単結晶薄膜化の公知例は未だない。

##### (発明が解決しようとする問題点)

従来シリコン単結晶基板上に $MgAl_2O_4$ 絶縁体膜が形成され、その絶縁体膜上に $BaTiO_3$ あるいは $SrTiO_3$ で示される誘電体膜が形成され、その誘電体膜上に $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ 超伝導体膜がエピタキシャル成長によって形成されている。しかし、誘電体膜として $BaTiO_3$ を用いた場合 $BaTiO_3$ と $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ 超伝導膜との格子定数のずれにより、又誘電体膜として $SrTiO_3$ を用いた場合 $MgAl_2O_4$ 絶縁体膜と $SrTiO_3$ との格子定数のずれにより $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ 超伝導体膜の結晶性、表面平坦性に問題が生じる。本発明は上記従来技術の問題を解決するもので、良好な結晶性、表面平坦性を有するエピタキシャル成長した層状ペロブスカイト型結晶構造の超伝導膜を具備せる電子デバイス用基板を提供することを目的とする。

##### (問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、シリコン単結晶基板上に $MgAl_2O_4$ 絶縁体膜が形成され、該絶縁体膜上に $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ で示されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体膜が形成され、該誘電体膜上に層状ペロブスカイト型結晶構造を有する超伝導化合物層が形成されている構造において、該誘電体膜 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ のBa組成 $x$ が該絶縁体膜との界面で1とし連続的に減少し該超伝導化合物との界面で0となる事を特徴とする電子デバイス用基板である。

##### (作用)

従来シリコン単結晶基板上に $MgAl_2O_4$ 絶縁体膜が形成され、その絶縁体膜上に $BaTiO_3$ あるいは $SrTiO_3$ で示される誘電体膜が形成され、その誘電体膜上に $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ 超伝導体膜がエピタキシャル成長によって形成される。しかし誘電体膜として $BaTiO_3$ を用いた場合、 $BaTiO_3$ 膜の結晶性、表面平坦性は良好であるが超伝導膜の結晶性、表面平坦性は $BaTiO_3$ 誘電体膜のそれらと比べかなり劣る

事がX線回折法、反射電子線回折法、走査型電子顕微鏡により確認された。一方誘電体膜としてSrTiO<sub>3</sub>を用いた場合SrTiO<sub>3</sub>の結晶性、表面平坦性は良好ではないが、超伝導膜の結晶性、表面平坦性は、SrTiO<sub>3</sub>誘電体膜のそれらと同等である事が上記評価手法により確認された。

これらの事実は、下地に用いた膜とその上にエピタキシャル成長した膜の格子定数のミスマッチにより説明できる。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>の格子定数dは、それぞれ8.06Å(d/2=4.03Å)、3.99~4.01Å、3.90Å、3.82~3.90Åである。誘電体膜としてBaTiO<sub>3</sub>を用いた場合BaTiO<sub>3</sub>膜とY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>膜との格子定数のミスマッチが大きく又誘電体膜としてSrTiO<sub>3</sub>を用いた場合MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>膜とSrTiO<sub>3</sub>膜との格子定数のミスマッチが大きくそれらの界面での結晶性の乱れが超伝導膜の結晶性、表面平坦性の劣化を引き起こしていると考えられる。

本発明では、Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>膜が全域固溶する事を利用しその誘電体膜をMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>膜との界面にお

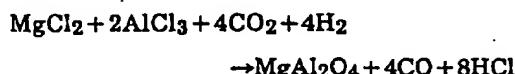
いてはBaTiO<sub>3</sub>に又Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>との界面においてSrTiO<sub>3</sub>にそれぞれし絶縁体膜及び超伝導体膜と誘電体膜との界面で格子定数の一致をはかり、又誘電体膜内部においては、膜内部にひずみが残留しない様に徐々にBaとSrの比率を変化させた。

本発明においてMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶膜の膜厚は1000Å程度でよく、かつ、基板として良質で大口径のものが安価に入手できるSiを用いるために、SrTiO<sub>3</sub>などの各種単結晶基板を用いる場合に比べてデバイス作製コストを低く抑える事ができる。しかもSi基板を用いて良質な超伝導膜を形成していることからSi半導体集積回路技術との融合化が計れ、高い機能を持つ超伝導デバイスを作製できる。例えば、超伝導膜をソース電極とドレイン電極に用いた電界効果型超伝導トランジスタや超伝導配線によるLSIの開発が可能となる等、本発明の波及効果は甚大である。

#### (実施例1)

面方位が(100)のSi単結晶基板上にMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>をエピタキシャル成長し、その上にBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>をエ

ピタキシャル成長し、その上にY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>をスパッタ法によって形成した。第1図(a), (b), (c)は本実施例の説明図で1はSi(100)単結晶基板、2は気相成長法で成長したMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>エピタキシャル膜、3は反応性蒸着法で成長したBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>エピタキシャル膜である。4はスパッタ法で作製したY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>単結晶膜である。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の気相成長はすでに提案(特願昭57-136051)されている方法で成長させた。すなわちMgAl<sub>2</sub>、AlとHClガスを反応させて生成したAlCl<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>ガスの反応ガスとN<sub>2</sub>ガスのキャリアを用い、



なる反応でMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成が起こる。成長温度950°Cで成長し膜厚は0.1μmとした。X線回折法で(100)方位のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>がエピタキシャル成長している事を確認した。Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>のエピタキシャル膜は反応性共蒸着法により基板付近での酸素分圧1~4×10<sup>-3</sup>(Torr)、基板温度600°Cで行った。その誘電体膜作製初期には、Sr蒸着用のセルは用いず

Ba蒸着用のセル及びTi蒸着用E-gunのみで蒸着を行い、時間の経過とともにTi蒸着速度は一定に保ったまま徐々にSrの蒸着速度をはやめ、又Baの蒸着温度をおそくし、成膜終了時にBa蒸着用のセルは用いずSr蒸着用のセル及びTi蒸着用E-gunのみで蒸着が行なわれている様、各元素の蒸着速度を制御した。膜厚は0.4μmとした。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様にX線回折法及び電子線回折法により(100)方位にエピタキシャル成長した良質な結晶性の膜である事を確認した。Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>エピタキシャル膜は高周波マグネットロンスパッタ法で膜厚0.5μmのものを作製した。上記Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>組成の膜を得る為にY<sub>1</sub>Ba<sub>2.5</sub>Cu<sub>5.0</sub>O<sub>z</sub>組成の950°Cで焼結させたセラミックターゲットを用いO<sub>2</sub>-Ar混合ガス中で基板温度640°Cで行った。X線回折法、電子線回折法及び走査型電子顕微鏡により(001)方位に配向した層状ペロブスカイト構造を有する結晶性、表面平坦性にすぐれた良質なエピタキシャル膜であることを確認した。又この膜の抵抗-温度特性を4端子法で測定することによりゼロ抵抗温度が86kであることがわ

かった。又Yの代わりに他の希土類元素を用いた場合でも同様なエピタキシャル成長することを確認した。

(実施例2)

実施例1において $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ の代わりに $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ 膜をエピタキシャル成長した。成長は実施例1と同様にマグネットロンスパッタ法により行った。基板温度は700°Cとした。X線回折法及び電子線回折法により(001)方向に配向した層状ペロブスカイト構造を有する結晶性、表面平坦性にすぐれた良質なエピタキシャル膜であることを確認した。この膜の抵抗-温度特性を4端子法で測定することによりゼロ抵抗温度が85kである事がわかった。又 $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ の代わりに $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_x$ を用いた場合も同様なエピタキシャル成長することを確認した。

(実施例3)

実施例1において $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ の代わりに $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 膜をエピタキシャル成長した。成長は実施例1と同様にマグネットロンスパッタ法によ

り行った。基板温度は750°Cとした。X線回折法及び電子線回折法により(001)方向に配向した層状ペロブスカイト構造を有する結晶性、表面平坦性にすぐれた良質なエピタキシャル膜であることを確認した。この膜の抵抗-温度特性4端子法で測定することによりゼロ抵抗-温度特性を4端子法で測定することによりゼロ抵抗温度が107kであることがわかった。又 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ の代わりに $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ を用いた場合も同様なエピタキシャル成長することを確認した。

(発明の効果)

以上の様に本発明によって層状ペロブスカイト構造を有する良質なエピタキシャル超伝導膜を容易にSi単結晶基板上に形成することが可能となった。超伝導体機能素子とシリコンICとを一体化できるという利点を考えれば本発明の工業的価値は大きい。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例を説明する図。図において、

1…Si単結晶基板

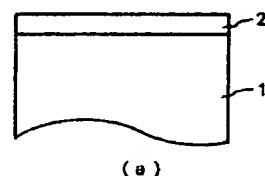
2… $MgAl_2O_4$ 膜

3… $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 膜

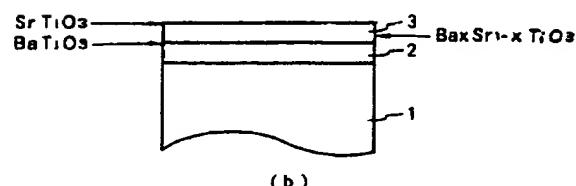
4… $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 膜

代理人 弁理士 内原 晋

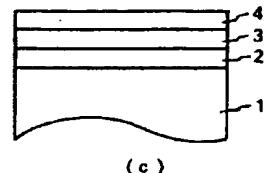
第1図



(a)



(b)



(c)